

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176287

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

C08G 59/50

C08K 3/00

C08L 63/00

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 07-341582

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1995

(72)Inventor : OUNAMI KAZUTO

## (54) LIQUID EPOXY RESIN SEALING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly reliable liq. epoxy resin sealing material which is free from neither peeling nor cracking in a pressure cooker test and a thermal shock cycle test.

*alk*  
*No ratio*  
*No solvent*  
SOLUTION: This liq. epoxy resin sealing material comprises: (a) a liq. epoxy resin, (b) a liq. alkylated diaminodiphenylmethane, (c) an acrylonitrile/butadiene rubber having a vinyl group in its terminal, and (d) an inorg. filler, wherein the mixing wt ratio of the components is (a)/[(a)+(b)]=0.65 to 0.80, (c)/[(a)+(b)]=0.02 to 0.08, and (d)/[(a)+(b)+(c)+(d)]=0.50 to 0.80.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3107360

[Date of registration]

08.09.2000

DERWENT-ACC-NO: 1997-399599

DERWENT-WEEK: 200059

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liquid epoxy! resin-sealing material for semiconductors  
- containing epoxy! resin, alkylated  
di:amino:di:phenylmethane, vinyl terminated  
acrylonitrile!-butadiene! rubber and filler

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO LTD[SUMB]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0341582 (December 27, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 09176287 A	July 8, 1997	N/A	005	C08G 059/40
JP 3107360 B2	November 6, 2000	N/A	005	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09176287A	N/A	1995JP0341582	December 27, 1995
JP 3107360B2	N/A	1995JP0341582	December 27, 1995
JP 3107360B2	Previous Publ.	JP 9176287	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/40, C08G059/50, C08K003/00, C08L009/00,  
C08L063/00, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09176287A

BASIC-ABSTRACT:

A liquid epoxy resin-sealing material contains (A) a liquid epoxy resin, (b) a liquid alkylated diaminodiphenylmethane, (c) vinyl-terminated acrylonitrile-butadiene rubber and (d) inorganic filler. The weight ratio of (a)/((a)+(b)) is 0.65-0.80, (c)/((a)+(b)) is 0.02-0.08 and (d)/((a)+(b)+(c)+(d)) is 0.50-0.80.

USE - The sealing material is suitable for sealing a semiconductor.

ADVANTAGE - The sealing material has high reliability without peeling and cracking on pressure cooker test or a thermal test.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LIQUID POLYEPOXIDE RESIN SEAL MATERIAL SEMICONDUCTOR CONTAIN  
POLYEPOXIDE RESIN ALKYLATED DI AMINO DI PHENYLMETHANE VINYL  
TERMINATE POLYACRYLONITRILE POLYBUTADIENE RUBBER FILL

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-R01; A10-E01; A12-E04; A12-E07C; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07; U11-E02A1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1694U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 69 D73 D83  
F47 7A ; R12487 G1207 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32  
D50 D76 D93 F32 F30 ; P1901 P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76  
F34 F47 ; H0011\*R ; S9999 S1376 ; M9999 M2073

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquefied epoxy resin closure ingredient used for closure of a semi-conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The flow of low-cost-izing in semi-conductor mounting and high integration has shifted to mounting gestalten, such as COB (chip onboard) and PPGA (plastics pin grid array), from DIP (dual inline package) by the conventional transfer molding. Although the liquefied closure ingredient is used for closure of a PPGA mold semi-conductor, compared with the hermetic seal mold by the ceramics, it is not enough in respect of dependability, and moisture invades as the cause from the organic printed wired board part by which \*\*\* package processing was carried out. \*\* In order unlike DIP by transfer molding to flow and to fabricate a liquefied closure ingredient by the non-draft, air bubbles remain, and when heat stress is added, a crack occurs. \*\* Since the coefficient of linear expansion of a closure ingredient, and a semiconductor chip and an organic substrate differs, when heat stress is added, exfoliation will be produced in an interface and trespass of moisture will be made easy. " etc. was mentioned.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] in order that this invention may solve such a conventional problem, as a result of coming examination in piles wholeheartedly, the constituent which blended the inorganic filler with a specific epoxy resin, aromatic series diamine, and an elastomer serves as a closure ingredient which can improve the dependability of a semi-conductor substantially in accelerated tests, such as PCT (pressure cooker test) and traveler's check (cold energy cycle test), -- a header -- it comes to complete.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention (a) liquefied epoxy resin, (b) liquefied alkylation diamino diphenylmethane, (c) In the acrylonitrile-butadiene rubber which has a vinyl group at the end, and the liquefied epoxy resin closure ingredient which uses (d) inorganic filler as a principal component And it is the liquefied epoxy resin closure ingredient which is (d)/[(a)+(b)+(c)+(d)] = 0.50-0.80. each -- a component -- the blending ratio of coal -- weight -- a ratio -- (-- a --) -- / -- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.65 - zero . -- 80 -- (-- c --) -- / -- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.02 - 0.08 -- The dependability of the PPGA mold semi-conductor using an organic printed-circuit board can be improved substantially.

[0005] For the liquefied epoxy resin used for this invention, viscosity [ in / 50% of the weight or more of the component / 25 degrees C ] is 8PaandS. It is desirable that it is the following. Since air bubbles are involved in, or it will become easy to generate the short shot to a corner edge and will lead to dependability lowering in case the viscosity of a constituent becomes high and carries out inflow closure of the PPGA package with a liquefied closure ingredient if 50% of the weight or more of an epoxy resin component is not liquefied epoxy of hypoviscosity, it is not desirable. As a viscosity measuring method

of an epoxy resin, at a room temperature, when liquefied, in 25 degrees C, it measures with E mold viscometer [the product made from East Machine Industry], and in the case of an ingredient solid at a room temperature, it measures at 150 degrees C using a high-temperature-service cone plate viscometer. [0006]

[Embodiment of the Invention] If it is the epoxy resin with which are satisfied of this requirement and an example will be given although not limited especially A bisphenol A diglycidyl ether mold epoxy resin, a bisphenol F diglycidyl ether mold epoxy resin, Bisphenol S diglycidyl ether mold epoxy resin, 3, 3', 5, and 5'-tetramethyl - 4 and 4'-dihydroxy diphenylmethane diglycidyl ether mold epoxy resin, 3, 3', 5, and 5'-tetramethyl - 4 and 4'-dihydroxybiphenyl-diglycidyl-ether mold epoxy resin, A 4 and 4'-dihydroxybiphenyl-diglycidyl-ether mold epoxy resin, 1, 6-dihydroxy naphthalene diglycidyl ether mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, a bromination bisphenol A diglycidyl ether mold epoxy resin, a bromination cresol novolak mold epoxy resin, etc. -- it is -- these -- one sort -- or even if it mixes and uses, it does not interfere.

[0007] The liquefied alkylation diamino diphenylmethane used for this invention permutes 1 of the hydrogen of the benzene nucleus of diamino diphenylmethane, or two pieces or more by alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and, as for the carbon number of an alkyl group, four or less are desirable. Since air bubbles are involved in, or it will become easy to generate the short shot to a corner edge and will lead to dependability lowering in case the viscosity of a constituent becomes high and carries out inflow closure of the package with a liquefied closure ingredient if the carbon number of an alkyl group is not four or less, it is not desirable. if it is the alkylation diamino diphenylmethane which satisfies this requirement and an example will be given, although not limited especially -- 3 and 3'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl-4, and 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3', 5, and 5'-tetraethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, etc. -- it is -- these -- one sort -- or even if it mixes and uses, it does not interfere.

[0008] moreover -- liquefied -- an epoxy resin -- (-- a --) -- liquefied -- alkylation -- diamino -- diphenylmethane -- (-- b --) -- a weight mix -- a rate -- (-- a --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.65 - 0.80 -- the range -- it is -- things -- being desirable . (-- a --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- 0.80 -- exceeding -- if -- being unreacted -- an epoxy group -- increasing -- glass transition temperature - - etc. -- thermal resistance -- falling -- cold energy -- a cycle -- a trial -- dependability -- falling -- since - - not being desirable -- moreover -- 0.65 -- less than -- it is -- if -- a constituent -- shelf life -- falling -- since -- not being desirable .

[0009] 1000-5000 have [ the acrylonitrile-butadiene rubber which has a vinyl group at the end used for this invention ] desirable number average molecular weight. Since the effectiveness of flexible grant will become small if it is less than 1000, viscosity will rise if 5000 is exceeded, and workability falls, it is not desirable. Moreover, 10 - 30% of the amount of combined acrylonitriles is desirable. If less than 10% or 30% are exceeded, since compatibility with an epoxy resin falls, it is not desirable. an end -- a vinyl group -- having -- acrylonitrile-butadiene rubber -- a weight mix -- a rate -- (-- c --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.02 - 0.08 -- the range -- carrying out -- things -- it is -- closure -- an ingredient -- an adhesive property -- improvement -- effectiveness -- cold energy -- a cycle -- a trial -- the time -- generating -- heat stress -- a relaxation effect -- having . (-- c --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- 0.02 -- less than -- it is -- if -- an adhesive property -- stress -- relaxation -- improvement -- effectiveness -- scarce -- 0.08 -- exceeding -- if -- a hardened material -- glass transition temperature -- lowering -- a constituent -- viscosity -- going up -- workability -- dispensing -- a sex -- lowering -- causing -- since -- not being desirable .

[0010] Fused silica, a crystal silica, etc. are mentioned as an inorganic filler (d). 50 micrometers or less and a maximum droplet size have [ the mean particle diameter of these silicas ] desirable 100 micrometers or less. It is because it will be because the short shot to the wire lower part happens if a maximum droplet size is larger than wire spacing. As for an inorganic filler (d), it is desirable that it is in the range of (d)/[(a)+(b)+(c)+(d)] = 0.50-0.80 at a weight-mix rate. If the reduction effectiveness of coefficient of linear expansion is small and exceeds 0.80, the viscosity of a constituent rises and it is not desirable at less than 0.50. Even if it uses additives, such as the catalyst for promoting other resin and

reactions other than said indispensable component if needed, a diluent, a pigment, a coupling agent, a leveling agent, and a defoaming agent, it does not interfere with the liquefied closure ingredient of this invention. A liquefied closure ingredient carries out distributed kneading of each component, the additive, etc. with 3 rolls, and manufactures by carrying out bottom degassing processing of a vacuum. [0011]

[Example] An example explains this invention concretely below.

(Example 1) Distributed kneading of the following raw material was carried out with 3 rolls, vacuum degassing processing was carried out, and the liquefied epoxy resin closure ingredient was obtained. Using the obtained liquefied epoxy resin closure ingredient, the PPGA package was closed, it hardened in oven at 165 degrees C for 3 hours, and the semiconductor package was obtained. Moreover, exfoliation with a semiconductor chip and a printed circuit board interface and the existence of a crack were checked by the following assessment approach, and the result was shown in a table 1.

- Bisphenol female mold epoxy resin: The 100 weight sections (160 or 25 degrees C [ of weight per epoxy equivalent ] viscosity 1.5PaandS)

- The 3 and 3'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane: 40 weight sections and end vinyl group acrylonitrile-butadiene rubber: (number average molecular weight 3500, the 16% of the amounts of combined acrylonitriles) Three weight sections and spherical fused silica: The 350 weight sections (mean particle diameter of 10 micrometers, 75 micrometers of maximum droplet sizes)

[0012] - Viscosity of a constituent : dispensing of the PPGA package was carried out at E mold viscometer, 2.5rpm, and 25 degree C and a package restoration nature (flow nature):room temperature, and the restoration nature to a cavity was checked after 5 minutes.

- The existence check of exfoliation and a crack : exfoliation with a semiconductor chip and a printed circuit board interface and the existence of a crack were checked with the supersonic detector (it is called Following SAT) about the 500 cycle back for \*\* ordinary state (after hardening), 125 degrees C of \*\*PCT (pressure cooker test) processings, -65 degrees C of 2.3 processings [ atm and 168 hours after and \*\*traveler's check (cold energy cycle test) ], 30 minute <-->150 degrees C /, and 30 minutes. It became clear that exfoliation and a crack were not accepted but the thing of an example 1 had good dependability. The number of PPGA packages used for each assessment is ten pieces. The result is shown in a table 1.

[0013] (Examples 2-6, examples 1-6 of a comparison) Except [ all ] this, the liquefied epoxy resin closure ingredient was obtained by the same approach as an example 1, the PPGA package was closed, and the combination formula shown in a table 1 and a table 2 estimated the dependability. The result is shown in tables 1 and 2. After dispensing, since a closure ingredient did not fully flow but became a short shot, the trial of the examples 1, 5, and 6 of a comparison was not completed.

[0014] The raw material used by the example 1 and others is as follows.

- bisphenol female mold epoxy resin: -- viscosity 1.5 Pa-S and 170 or 25 degrees C of 160 or 25 degrees C [ of weight per epoxy equivalent ] bisphenol A mold epoxy resin (1):weight per epoxy equivalent -- viscosity 4.5 Pa-S and the bisphenol A mold epoxy resin (2) : Weight per epoxy equivalent 470, solid, 1, 6-dihydroxy naphthalene mold epoxy resin: Viscosity 22 170 or 25 degrees C [ of weight per epoxy equivalent ] Pa-S, 3, 3'-5, and 5'-tetramethyl - 4 and 4'-diamino diphenylmethane:, 3, and 3'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane: - end vinyl group acrylonitrile-butadiene rubber: - epoxy denaturation polybutadiene: -- weight per epoxy equivalent 250 and number-average-molecular-weight 1800-spherical -- the fused silica:mean particle diameter of 10 micrometers, and 75 micrometers [0015] of maximum droplet sizes

Table 1 Fruit \*\* Example 1 2 3 4 5 6 Combination (weight section)

A bisphenol female mold epoxy resin	100	100	100	50	70	Bisphenol A mold epoxy resin (1)	100
Bisphenol A mold epoxy resin (2)	30	1	6-dihydroxy naphthalene mold epoxy resin	50	The 3 and 3'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane	40	40
40	40	35	40	40	3, 3'-5, and 5'-tetramethyl - 5	4	4'-diamino diphenylmethane
End vinyl group acrylonitrile-butadiene rubber	3	7	11	7	7	Spherical fused silica	350
350	350	350	350	350	350	Property	Constituent
viscosity (Pa-s)	24	32	40	36	39	42	Package restoration nature
Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Exfoliation After hardening
0	0	0	0	0	0	0	After

PCT 00 0 0 00 After traveler's check 0 0 0 0 0 0 Crack After hardening 0 0 0 0 00 After PCT 0 0 0 0 0  
 After 0 traveler's check 0 0 0 0 0 0 [0016]

Table 2 Ratio \*\* Example 1 2 3 4 5 6 Combination (weight section)

A bisphenol female mold epoxy resin 100 50 100 100 100 30 Bisphenol A mold epoxy resin (1) 50  
 Bisphenol A mold epoxy resin (2) 70 The 3 and 3'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane 40 35 40 35  
 40 40 3, 3'-5, and 5'-tetramethyl - 5 5 4 and 4'-diamino diphenylmethane End vinyl group acrylonitrile-  
 butadiene rubber 7 7 20 3 Epoxy denaturation polybutadiene 7 Spherical fused silica 500 100 350 350  
 350 350 Property Constituent viscosity (Pa-s) 100 10 20 25 80 140 package restoration nature Defect  
 Good Good Good Defect Defect Exfoliation After hardening - 000 -- After PCT - 7 5 0- - After  
 traveler's check - 10 8 4 - - Crack After hardening - 0 0 0 - - After PCT - 0 0 0 - - After traveler's check -  
 8 5 0 - - [0017]

[Effect of the Invention] If a semiconductor package is closed with the liquefied closure ingredient of  
 this invention, since the semiconductor package of high-reliability without exfoliation and a crack can  
 be obtained in a pressure cooker test or a cold energy cycle test, a industrial merit is large.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) In liquefied epoxy resin and (b) liquefied alkylation diamino diphenylmethane, the acrylonitrile-butadiene rubber which has a vinyl group at the (c) end, and the liquefied epoxy resin closure ingredient which uses (d) inorganic filler as a principal component each -- a component -- the blending ratio of coal -- weight -- a ratio -- (-- a --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.65 - zero . -- 80 -- (-- c --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) --] -- = -- 0.02 - 0.08 -- it is -- and -- (-- d --) -- /-- [-- (-- a --) -- + -- (-- b --) -- + -- (-- c --) -- + -- (-- d --) --] -- = -- 0.50 - 0.80 -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- liquefied -- an epoxy resin -- closure -- an ingredient .

[Claim 2] (a) The liquefied epoxy resin closure ingredient according to claim 1 with which viscosity has [ a liquefied epoxy resin ] 8 Pa-S / component 25 degrees C or less 50% of the weight or more.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176287

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NKH		C 0 8 G 59/40	NKH
59/50	N J A		59/50	N J A
C 0 8 K 3/00	NKT		C 0 8 K 3/00	NKT
C 0 8 L 63/00	N J Q		C 0 8 L 63/00	N J Q
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-341582

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 滝 一登

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂封止材料

(57) 【要約】

【課題】 プレッシャークッカーテストや冷熱サイクルテストにおいて、剥離、クラックの無い高信頼性の液状エポキシ樹脂封止材料を得ること。

【解決手段】 (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c) 末端にビニル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、

(d) 無機充填材を主成分とする液状封止材料において、各成分の配合割合が重量比で (a) / [(a) + (b)] = 0.65 ~ 0.80、(c) / [(a) + (b)] = 0.02 ~ 0.08 で且つ (d) / [(a) + (b) + (c) + (d)] = 0.50 ~ 0.80 である液状エポキシ樹脂封止材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c) 末端にビニル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、及び (d) 無機充填材を主成分とする液状エポキシ樹脂封止材料において、各成分の配合割合が重量比で  $(a) / [(a) + (b)] = 0.65 \sim 0.80$ 、 $(c) / [(a) + (b)] = 0.02 \sim 0.08$  で、且つ  $(d) / [(a) + (b) + (c) + (d)] = 0.50 \sim 0.80$  であることを特徴とする液状エポキシ樹脂封止材料。

【請求項2】 (a) 液状エポキシ樹脂が、粘度が  $8 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$  以下の成分を50重量%以上有する請求項1記載の液状エポキシ樹脂封止材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の封止に用いられる液状エポキシ樹脂封止材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体実装における低コスト化、高集積化の流れは、従来のトランスファー成形によるDIP (デュアルインラインパッケージ) から、COB (チップオンボード)、PPGA (プラスチックピングリッドアレイ) 等の実装形態へと移行している。PPGA型半導体の封止には液状の封止材料が用いられているが、セラミックスによる気密封止型に比べて信頼性の点で充分でなく、その原因としては、『①パッケージ加工された有機プリント配線板部分から湿気が侵入する。②トランスファー成形によるDIPと異なり無圧下で、液状封止材料を流入し成形するため、気泡が残存し、熱ストレスが加わった際にクラックが発生する。③封止材料と半導体チップ、有機基板との線膨張係数が異なるために、熱ストレスが加わった際、界面で剥離を生じ湿気の侵入を容易にしてしまう。』等が挙げられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のこのような問題を解決するために鋭意検討を重ねてきた結果、特定のエポキシ樹脂、芳香族ジアミン、エラストマーに無機充填材を配合した組成物が、PCT (プレッシャークッカーテスト) やT/C (冷熱サイクルテスト) 等の促進試験において、半導体の信頼性を大幅に向上できる封止材料となることを見出し、完成するに至ったものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) 液状エポキシ樹脂、(b) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c) 末端にビニル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム、及び (d) 無機充填材を主成分とする液状エポキシ樹脂封止材料において、各成分の配合

割合が重量比で  $(a) / [(a) + (b)] = 0.65 \sim 0.80$ 、 $(c) / [(a) + (b)] = 0.02 \sim 0.08$  で且つ  $(d) / [(a) + (b) + (c) + (d)] = 0.50 \sim 0.80$  である液状エポキシ樹脂封止材料であり、有機プリント配線基板を用いたPPGA型半導体の信頼性を大幅に向上できるものである。

【0005】 本発明に用いられる液状エポキシ樹脂は、その成分の50重量%以上は25℃における粘度が  $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下であることが好ましい。エポキシ樹脂成分の50重量%以上が低粘度の液状エポキシでないと組成物の粘度が高くなり、PPGAパッケージを液状封止材料で流入封止する際に、気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり、信頼性低下につながる。エポキシ樹脂の粘度測定方法としては、室温で液状の場合、25℃においてE型粘度計 [東機産業(株)製] で測定し、室温で固形の材料の場合、高温用コーンプレート粘度計を用い150℃で測定する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 この要件を満足するエポキシ樹脂であれば、特に限定されるものではないが、具体例を挙げると、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、1, 6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等があり、これらは1種又は混合して用いても差し支えない。

【0007】 本発明に用いられる液状のアルキル化ジアミノジフェニルメタンは、ジアミノジフェニルメタンのベンゼン核の水素の1個あるいは2個以上をメチル基、エチル基等、アルキル基で置換したものであり、アルキル基の炭素数は4以下が好ましい。アルキル基の炭素数が4以下でないと、組成物の粘度が高くなり、パッケージを液状封止材料で流入封止する際に気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり、信頼性低下につながる。この要件を満足するアルキル化ジアミノジフェニルメタンであれば、特に限定されるものではないが、具体例を挙げると、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等であ

り、これらは1種又は混合して用いても差し支えない。  
【0008】また、液状エポキシ樹脂(a)と液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン(b)の重量配合割合は(a)/[(a)+(b)]=0.65~0.80の範囲にあることが望ましい。(a)/[(a)+(b)]が0.80を越えると、未反応のエポキシ基が増え、ガラス転移温度等の耐熱性が低下し、冷熱サイクル試験での信頼性が低下するので好ましくなく、また0.65未満だと、組成物の保存性が低下するので好ましくない。

【0009】本発明に用いられる末端にビニル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムは、数平均分子量が1000~5000が好ましい。1000未満だと可撓性付与の効果が小さくなり、5000を越えると粘度が上昇し作業性が低下するので好ましくない。又、結合アクリロニトリル量は10~30%が好ましい。10%未満あるいは30%を越えると、エポキシ樹脂との相溶性が低下するため好ましくない。末端にビニル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムは、重量配合割合で(c)/[(a)+(b)]=0.02~0.08の範囲にすることで、封止材料の接着性向上効果、冷熱サイクル試験時に発生する熱ストレスの緩和効果を有する。(c)/[(a)+(b)]が0.02未満だと、接着性、ストレス緩和の向上効果に乏しく、0.08を越えると、硬化物のガラス転移温度の低下や、組成物の粘度が上昇し、作業性、ディスペンス性の低下をきたす\*

- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂: 100重量部  
(エポキシ当量160、25℃での粘度1.5Pa・S)
- ・3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン: 40重量部
- ・末端ビニル基アクリロニトリル-ブタジエンゴム:  
(数平均分子量3500、結合アクリロニトリル量16%) 3重量部
- ・球状溶融シリカ: 350重量部  
(平均粒径10μm、最大粒径75μm)

【0012】・組成物の粘度: E型粘度計、2.5rpm、25℃

・パッケージ充填性(流れ性): 室温にてPPGAパッケージをディスペンスし、5分後にキャビティへの充填性を確認した。

・剥離・クラックの有無確認:

①常態(硬化後)、

②PCT(プレッシャーコッカーテスト)処理

125℃/2.3atm、168時間後、

③T/C(冷熱サイクルテスト)処理

-65℃/30分→150℃/30分、500サイクル後

について、超音波探傷機(以下SATという)にて、半導体チップ及びプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認した。実施例1のものは剥離・クラック共認められず、良好な信頼性を有していることが判明した。各評価に用いたPPGAパッケージ数は10個である。※50

\*ので好ましくない。

【0010】無機充填材(d)としては、溶融シリカや結晶シリカ等が挙げられる。これらのシリカの平均粒径は50μm以下、最大粒径は100μm以下が好ましい。最大粒径がワイヤー間隔より大きいとワイヤー下部への充填不良が起こることによるからである。無機充填材(d)は重量配合割合で(d)/[(a)+(b)+(c)+(d)]=0.50~0.80の範囲にあることが望ましい。0.50未満では、線膨張係数の低減効果が小さく、0.80を越えると、組成物の粘度が上昇し、好ましくない。本発明の液状封止材料には、前記必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。液状封止材料は各成分、添加物等を3本ロールにて分散混練し、真空中脱泡処理をして製造する。

【0011】

【実施例】以下本発明を実施例で具体的に説明する。

(実施例1) 次の原料を3本ロールにて、分散混練し真空脱泡処理をして液状エポキシ樹脂封止材料を得た。得られた液状エポキシ樹脂封止材料を用いて、PPGAパッケージを封止し、165℃で3時間、オープンにて硬化して、半導体パッケージを得た。また下記の評価方法により半導体チップ及びプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認し、その結果を表1に示した。

※その結果を表1に示す。

【0013】(実施例2~6、比較例1~6)表1、表2に示した配合処方で、これ以外は全て実施例1と同様の方法にて液状エポキシ樹脂封止材料を得て、PPGAパッケージを封止し、その信頼性を評価した。その結果を表1、2に示す。比較例1、5、6はディスペンス後、封止材料が十分に流れず、充填不良となったため、試験ができなかった。

【0014】実施例1及びその他で使用した原料は次のものである。

- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂: エポキシ当量160、25℃での粘度1.5Pa・S
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(1): エポキシ当量170、25℃での粘度4.5Pa・S
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(2): エポキシ当量470、固型
- ・1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂: エ

(4)

特開平9-176287

5

6

ポキシ当量170、25℃での粘度22Pa・s

・3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジア  
ミノジフェニルメタン:・3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニル  
メタン:

・末端ビニル基アクリロニトリル-ブタジエンゴム: \*

\*・エポキシ変性ポリブタジエン: エポキシ当量250、  
数平均分子量1800・球状溶融シリカ: 平均粒径10 $\mu$ m、最大粒径75 $\mu$   
m.

【0015】

表 1

実 施 例						
	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)						
ビフェニル型エポキシ樹脂	100	100	100		50	70
ビフェニル型エポキシ樹脂 (1)				100		
ビフェニル型エポキシ樹脂 (2)						30
1,6-ジヒドロキシナフthalen型エポキシ樹脂					50	
3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	40	40	40	35	40	40
3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン				5		
末端ビニル基アクリロニトリル-ブタジエンゴム	3	7	11	7	7	7
球状溶融シリカ	350	350	350	350	350	350
特性						
組成物粘度 (Pa・s)	24	32	40	36	39	42
パッケージ充填性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
剥離	硬化後	0	0	0	0	0
	PCT後	0	0	0	0	0
	T/C後	0	0	0	0	0
クラック	硬化後	0	0	0	0	0
	PCT後	0	0	0	0	0
	T/C後	0	0	0	0	0

【0016】

30

表 2

比 較 例						
	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)						
ビフェニル型エポキシ樹脂	100	50	100	100	100	30
ビフェニル型エポキシ樹脂 (1)		50				
ビフェニル型エポキシ樹脂 (2)						70
3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	40	35	40	35	40	40
3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン		5		5		
末端ビニル基アクリロニトリル-ブタジエン	7	7			20	3
エポキシ変性ポリブタジエン				7		
球状溶融シリカ	500	100	350	350	350	350
特性						
組成物粘度 (Pa・s)	100	10	20	25	80	140
パッケージ充填性	不良	良好	良好	良好	不良	不良
剥離	硬化後	—	0	0	—	—
	PCT後	—	7	5	—	—
	T/C後	—	10	8	—	—

(5)

特開平9-176287

7						8	
クラック	硬化後	—	0	0	0	—	—
	PCT後	—	0	0	0	—	—
	T/C後	—	8	5	0	—	—

【0017】

【発明の効果】本発明の液状封止材料で半導体パッケージの封止を行うと、プレッシャークッカーテストや冷熱\*

\*サイクルテストにおいて、剥離・クラックの無い高信頼性の半導体パッケージを得ることができるので、工業的メリットが大きい。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 23/31

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**